На правах рукописи

Буданов Максим Александрович

# КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

02.00.04 – Физическая химия

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Иваново 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-техно-

логический университет»

## Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Улитин Михаил Валерьевич

## Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник Агафонов Александр Викторович (ФГБУ науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», заведующий лабораторией «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем»)

доктор химических наук, доцент

### Дворецкий Николай Витальевич

(ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», доцент кафедры общей и физической химии)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Защита состоится «20» июня 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: пр-т Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново. Тел./факс: (4932)32-54-33, e-mail: <u>dissovet@isuct.ru</u>.

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь совета Д 212.063.06

Егорова Е.В.

e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Жидкофазная гидрогенизация нитробензола и его производных относится к одному из наиболее известных жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов, который находит практическое применение при получении органических красителей, добавок к полимерным материалам и моторным топливам, биологически-активных веществ, фармацевтических субстанций и пр. Не случайно высокоэффективные экологически чистые технологии жидкофазной гидрогенизации широко используются химическими предприятиями ведущих производителей продукции тонкого органического синтеза.

Гидрогенизация замещенных нитробензолов протекает по сложным последовательно-параллельным схемам химических превращений. Основными промежуточными продуктами данных реакций являются нитрозо- и фенилгидроксиламинопроизводные, а также замещенные азокси- и азобензолы. Образование побочных и промежуточных продуктов каталитических взаимодействий и различия параметров их реакционной способности оказывают существенное влияние на скорость и селективность реакций. В то же время результаты исследований адсорбционных свойств и кинетики гидрогенизации промежуточных продуктов, в том числе при их совместном присутствии крайне ограничены. В частности, практически не обсуждается такая проблема, как влияние продуктов гидрогенизации – замещенного аминобензола, на скорость и кинетические параметры каталитической реакции.

В связи с вышеизложенным работы, направленные на исследование кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензола и его производных, представляются актуальными, а полученные в ходе их выполнения результаты имеют как научное, так и прикладное значение.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР Ивановского государственного химико-технологического университета, раздел «Физико-химические и адсорбционные свойства поверхностных наноструктур, научные методы регулирования их активности и селективности в гетерофазных адсорбционных и каталитических процессах», координационного плана Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН 2007÷2009 гг., шифр темы П. 2.15.1.Т., и целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009÷2010 гг».

**Цель работы** – установление основных кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода, обоснование вклада адсорбционных факторов и влияния анилина на кинетику реакций гидрогенизации.

Достижение поставленной цели работы предусматривает решение следующих экспериментальных и теоретических задач:

- разработку методов анализа концентраций фенилгидроксиламина, азобензола и анилина при их совместном присутствии в реакционной системе;
- систематическое исследование кинетики реакций гидрогенизации азобензола и фенилгидроксиламина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола и адсорбции анилина из тех же растворителей;

- разработку кинетических моделей жидкофазной гидрогенизации с учетом влияния продуктов реакции на скорость и селективность реакции;
- установление роли стадий адсорбции гидрируемых соединений в кинетике реакций жидкофазной гидрогенизации гидроксиламино
  – и азогрупп.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что знание кинетических закономерностей гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола – основных промежуточных продуктов превращения нитрогруппы, в сочетании с результатами исследований стадии адсорбции анилина составят основу для выяснения роли промежуточных продуктов в кинетике гидрогенизации нитробензола. Скелетный никель и водные растворы 2-пропанола находят широкое практическое применение в технологиях и лабораторной практике реакций жидкофазной гидрогенизации.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола и стадии адсорбции анилина на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол-вода. Экспериментально доказано, что наблюдаемые скорости реакций гидрогенизации как фенилгидроксиламина, так и азобензола, рассчитанные из зависимостей количеств поглощенного водорода и концентраций гидрируемых соединений от времени, существенно различаются, а характер таких различий обусловлен как природой и концентрацией реагирующих веществ, так и составом растворителя. С использованием представлений модели, основанной на механизме Лэнгмюра-Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и гидрируемых соединений и конкурентной адсорбцией органических компонентов реакционных систем, получены кинетические уравнения, описывающие взаимосвязь скоростей реакций, измеренных различными способами. Установлено, что кинетические кривые образования анилина в условиях реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола имеют экстремальный характер, причем положение максимума обусловлено конкурентной адсорбцией гидрируемого соединения и продукта реакции. Показано, что закономерности химических превращений нитробензола в условиях реакции гидрогенизации в водных растворах 2-пропанола не подчиняются классическому стадийному механизму. Наиболее вероятен ассоциативный механизм превращения нитрогруппы с образованием промежуточных полугидрированных форм. Основная причина влияния состава бинарного растворителя 2-пропанол-вода на скорости реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола состоит в изменении величин адсорбции гидрируемых соединений на поверхности катализатора в результате сольватации растворенных веществ в растворе.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что результаты исследования развивают подходы к математическому описанию кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации. Полученные кинетические параметры реакций могут быть использованы при проведении прикладных расчетов процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», г. Плёс 2008 г., XII Всероссийском симпозиуме "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности", г. Москва 2008 г.

*Публикации*. Основные результаты работы изложены в 6 публикациях, в т.ч. трех статьях в рецензируемых журналах.

*Структура и объем диссертации*. Работа состоит из введения, трех глав, раздела "Основные результаты работы и выводы" и списка цитируемой литературы, содержащего 184 наименования отечественных и зарубежных источников. Материал изложен на 125 стр. машинописного текста, включая 17 таблиц и 21 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* сформулированы актуальность исследования, цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость. Кроме того, дано обоснование выбора объектов исследования, в том числе катализаторов и растворителей.

В *Обзоре литературы* проведен анализ возможных схем химических превращений нитрогруппы замещенных нитробензолов в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. Показано, что наиболее вероятно превращения происходят по схеме В.П. Шмониной. Возможны гидрогенизационное и конденсационное направления протекания реакции и влияние диффузионных факторов на наблюдаемые скорости гидрогенизации. Отмечено, что скелетный никель содержит значительные количества адсорбированного водорода, который связывается активными центрами поверхности в виде индивидуальных адсорбционных форм. Наиболее физически обоснованными подходами к описанию кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации следует считать модели, основанные на механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда. Продукты каталитических превращений способны изменять скорости реакции, однако данное явление чрезвычайно редко учитывается при построении кинетических моделей гидрогенизационных процессов.

В Экспериментальной части приведены физико-химические характеристики используемых веществ и растворителей. Изложены методики получения скелетного и пористого никелевого катализаторов. Показано, что скелетный никель, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия, имеет удельную поверхность  $90\pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$  Ni, пористость  $0.5\pm 0.06$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, а максимум функций распределения отвечает средним радиусам пор 2 нм.

Фенилгидроксиламин синтезировали реакцией химического восстановления нитробензола цинковой пылью, а азобензол – реакцией конденсации нитробензола с анилином по известным методикам. Полученные вещества очищали перекристаллизацией. Установлено, что ИК–спектры очищенных продуктов, их температуры разложения и плавления соответствовали данным литературы.

Для измерения концентраций реагирующих веществ в ходе адсорбционных и кинетических экспериментов использовали метод жидкостной хроматографии. Анализ проводили на хроматографе "Shimadzu LC-6A" со спектрофотометрическим детектором, Lichrosorb RP-18 с диаметром частиц 5 мкм в качестве неподвижной фазы и водным раствором ацетонитрила в качестве элюента. Подобраны условия анализа как чистого анилина, так и его смесей с фенилгидроксиламином и азобен-

золом, которые обеспечивали максимальное разделение анализируемых веществ и воспроизводимость экспериментальных данных. Ошибки определения концентраций по разработанным методикам не превышали 1.5÷3.5 % от измеряемых величин.

Величины избыточных адсорбций анилина из водных растворов 2–пропанола на скелетном никеле измеряли объемным методом в изотермической закрытой системе. Из результатов эксперимента рассчитывали величины полной адсорбции в приближении, что адсорбционный объем скелетного никеля совпадает с объемом микропор катализатора. Погрешности в определении избыточных адсорбций использованным методом составляли 2÷5 % от измеряемых величин.

Исследование кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола проводили статическим методом в изотермической закрытой системе при атмосферном давлении водорода. Метод позволяет определять наблюдаемые скорости реакций с высокой надежностью, но осложнен влиянием эффектов внутреннего массопереноса на измеряемые кинетические параметры.

В ходе эксперимента измеряли зависимости количеств поглощенного водорода и концентраций реагирующих веществ от времени. Обработкой экспериментальных данных в сериях параллельных опытов получали кинетические кривые реакций и находили наблюдаемые скорости и константы скорости реакций гидрогенизации по водороду, фенилгидроксиламину и азобензолу, в том числе при высоких и низких концентрациях гидрируемых соединений. Вклад внутреннего массопереноса в наблюдаемые скорости реакций проводили по известным методикам. Статистические расчеты показали, что использованные методики кинетического эксперимента и обработки позволяли определять наблюдаемые скорости и константы скорости реакций с погрешностью  $3.5\div7$  % от измеряемых величин. Погрешности в расчетах констант скоростей на равнодоступной поверхности достигали 20 %. В результате проведенных исследований были получены изотермы полной



адсорбции анилина на скелетном никеле из водных растворов 2–пропанола, представленные на рис. 1. Величины растворимости анилина в использованных растворителях, а также плотности растворов измеряли в отдельной серии опытов.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что изо-



ей адсорбированных молекул с ростом концентраций растворенных веществ и формированием полимолекулярных адсорбционных слоев. На изотермах имеются плато, на которых величины адсорбции зависят от состава растворителя. Рост концентраций анилина приводит к образованию второго участка или конденсации растворенного вещества в порах катализатора, как это наблюдается при адсорбции из бинарного растворителя, содержащего 0.073 м.д. 2–пропанола. Расчеты показали, что ни одно из известных уравнений изотерм не описывает адсорбционные равновесия анилина с поверхностью никеля во всем интервале концентраций. Поэтому описание адсорбции анилина на скелетном никеле в рамках классических моделей моно– и даже полимолекулярной адсорбции носит формальный характер.

На рис. 2 приведены примеры кинетических кривых реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в водном растворе, содержащем 0.073 м.д. 2–пропанола: зависимости концентраций **с**<sub>i</sub> гидрируемых сое-



динений и анилина и наблюдаемых скоростей реакции  $\mathbf{r}_{\mathrm{H}_2}$  от времени реакции t.

Согласно полученным данным, фенилгидроксиламин и азобензол реагируют с водородом по однотипным кинетическим закономерностям. При низких степенях превращения гидрируемых соединений скорости поглощения водорода не зависят от времени и концентрации. Наблюдаемые скорости изменяются в пределах (5.8÷

Рис. 2. Зависимости скорости поглощения водорода – 1 и концентраций с<sub>i</sub>: гидрируемого соединения – 2 и анилина – 3 от времени t в ходе реакции гидрогенизации фенилгилроксиламина – а и азобензола – b.

7.8)·10<sup>-5</sup> и (1.6÷4.1)·10<sup>-5</sup> моль H<sub>2</sub>/с·г **Ni** для фенилгидроксиламина и азобензола и зависят от состава растворителя. В области низких концентраций порядок по гидрируемому соединению приближается к первому. Данные факты свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента превращения фенилгидроксиламина и азобензола протекают по гидрогенизационному направлению при отсутствии или образовании незначительных количеств промежуточных продуктов.

Из сопоставления значений наблюдаемых скоростей с данными литературы следует, что гидрогенизация фенилгидроксиламина и азобензола протекает в области внутридиффузионного торможения по водороду. Поэтому расчет кинетических констант реакций следует проводить с учетом влияния внутреннего массопереноса.

Отличительной особенностью кинетических кривых образования анилина является падение концентраций продукта реакции при высоких степенях превращения гидрируемых соединений. Подобный вид зависимостей для реакции гидрогенизации нитробензола и его производных не описан в литературе и, очевидно, связан с конкурентной адсорбцией гидрируемых соединений и продукта.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что на кинетических кривых реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола возникают области

нестационарности, нулевого порядка, в которой скорости реакции, найденные из количеств поглощенного водорода и концентраций гидрируемых соединений, имеют близкие значения, а также первого порядка по гидрируемым соединениям, в которой константы скорости первого порядка убывают с ростом содержания спирта в растворителе. Численные значения констант скоростей, найденные по концентрациям гидрируемых соединений, во всех растворителях превышают константы скорости, рассчитанные из количеств поглощенного водорода.

Основное внимание в Обсуждении результатов уделено анализу особенностей кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола, их математическому описанию, и установлению наиболее вероятного механизма адсорбции анилина на скелетном никеле из растворов 2–пропанола.



динатах уравнения ТОЗМ. 1 - 0.073, 2-0.191 и 3-0.680 м.д. 2-пропанола.

На рис. З представлены изотермы адсорбции анилина в линейных координатах основного уравнения ТОЗМ для микропористых адсорбентов. Независимо от состава растворителя на изотермах можно выделить две области концентраций, которые отвечают различным закономерностям адсорбции.

В первой области при концентрациях анилина до (0.3÷4)·10<sup>-4</sup> М адсорбционные равновесия описываются изотермой ТОЗМ. Рассчитаны характеристичес-Рис. 3. Изотермы адсорбции анилина в коор- кая энергия адсорбции анилина на скелетном никеле, предельная адсорбция и объем микропор катализатора. Результаты

расчетов показали, что при низких концентрациях адсорбция анилина протекает по механизму объемного заполнения микропор катализатора адсорбционным раствором анилина переменной концентрации, определяемой составом растворителя.

При концентрациях анилина выше граничных в результате роста интенсивности взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-металл под влиянием потенциалов стенок пор происходит изменение состава адсорбционного раствора, что выражается в отклонении от зависимостей, соответствующих уравнениям ТОЗМ. Далее анилин конденсируется на внешней поверхности частиц катализатора. Следует отметить, что данный механизм хорошо согласуется с результатами исследований процессов адсорбции гидрируемых соединений на поверхности катализаторов в условиях протекания реакций жидкофазной гидрогенизации.

Закономерности химических превращений азобензола и фенилгидроксиламина в ходе реакций гидрогенизации на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол-вода иллюстрируют кинетические кривые, примеры которых приведены на рис. 2. Результаты эксперимента показали, что концентрации анилина, фенилгидроксиламина и азобензола, а также наблюдаемые скорости реакции могут

8

быть рассчитаны из количеств поглощенного водорода. Примеры подобных кинетических кривых представлены на рис. 4.



Рис 4. Зависимости концентраций **c**<sub>i</sub> продукта – 1,3 и гидрируемого соединения – 2,4 от времени t в кривых. Поэтому при описании реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина – **a** и кинетики реакций следует исазобензола – **b** на скелетном никеле в растворе 2– пользовать несколько значений пропанола с м.д. 0.191. 1, 2 – экспериментальные кривые, 3, 4 – расчетные кривые по водороду. – **r**<sub>p</sub>, найденные из зависи-

Данные рис.4 свидетельствуют о том, что концентрации как фенилгидроксиламина, так и азобензола в ходе реакции имеют более низкие значения, чем их концентрации, рассчитанные из количеств поглощенного водорода. На зависимостях расчетных концентраций анилина от времени отсутствуют максимумы, характерные для экспериментальных кривых. Поэтому при описании кинетики реакций следует использовать несколько значений скоростей, в том числе:

мостей концентраций гидрируемых веществ от времени;

- г<sub>н</sub>, найденные из зависимостей количеств поглощенного водорода от времени;
- **г**<sub>**R**(**H**<sub>2</sub>)</sub>, найденные из количеств гидрируемого соединения, рассчитанных из количеств поглощенного водорода.

Значения скоростей  $\mathbf{r}_{\mathbf{R}}$  и  $\mathbf{r}_{\mathbf{H}_2}$  в общем случае различаются, причем их разность зависит от концентраций гидрируемого соединения в растворе. Независимо от природы катализатора и состава растворителя при каталитических превращениях:

- экспериментальные и расчетные значения концентраций гидрируемого соединения существенно различаются;
- в начале реакции измеренные концентрации анилина превышают его концентрации, рассчитанные из количеств поглощенного водорода;
- на экспериментальных кинетических кривых образования анилина имеются экстремумы, положение которых определяется составом бинарного растворителя.

Согласно данным литературы, наиболее часто кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации описывается в рамках модели Лэнгмюра–Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и органических соединений и конкурентной адсорбцией гидрируемого соединения и продуктов реакции на поверхности катализатора. Основные стадии такой кинетической модели и соответствующие им выражения для расчета скоростей могут быть записаны в виде (I) $\div$ (IV) и (3) $\div$ (6).

$$\mathbf{H}_{2} + \mathbf{Z} - \frac{3}{k_{4H_{2}}} \mathbf{M}_{2} \mathbf{R} \mathbf{H}_{2} \mathbf{Z}$$
(I)  $\mathbf{r}_{a_{ACH_{2}}} = \mathbf{k}_{aH_{2}} \mathbf{P}_{H_{2}} (\mathbf{a}_{mH_{2}} - \mathbf{a}_{H_{2}}) - \mathbf{k}_{dH_{2}} \mathbf{a}_{H_{2}}$ (3)

$$\mathbf{R}_{sol} + \mathbf{Y} \neg \frac{4}{\mathbf{k}_{dR}} \otimes \mathbf{R}_{ads} \mathbf{Y} \qquad (II) \qquad \mathbf{r}_{adcR} = \mathbf{k}_{aR} \mathbf{c}_{R} \left( \mathbf{a}_{mR} - \mathbf{a}_{R} - \mathbf{a}_{RH_{2}} \right) - \mathbf{k}_{dR} \mathbf{a}_{R} \qquad (4)$$

(5)

 $\begin{array}{ll} H_{2}Z + R_{ads}Y \frac{3}{4} & RH_{2ads} + Z \\ RH_{2ads}Y - \frac{k_{aRH_{2}}}{k_{aRH_{2}}} & RH_{2sol} + Y \\ (IV) & r_{decRH_{2}} = k_{dRH_{2}}a_{RH_{2}} - k_{aRH_{2}}c_{RH_{2}}(a_{mR} - a_{R} - a_{RH_{2}}) \end{array}$ (6)

Уравнения (I)÷(IV) и (3)÷(6) позволяют получить выражения (7), (8) для расчета скоростей реакции, выраженных из зависимостей концентраций гидрируемого соединения и количеств поглощенного водорода от времени.

$$\mathbf{r}_{\mathrm{R}} = -\frac{\mathbf{V}_{\mathrm{s}}}{\mathbf{m}_{\mathrm{k}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_{\mathrm{aR}}\mathbf{c}_{\mathrm{R}} \left(\mathbf{a}_{\mathrm{mR}} - \mathbf{a}_{\mathrm{R}} - \mathbf{a}_{\mathrm{RH}_{2}}\right) - \mathbf{k}_{\mathrm{dR}}\mathbf{a}_{\mathrm{R}}$$
(7)

$$\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{2}} = \frac{1}{m_{\mathrm{k}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{n}_{\mathrm{H}_{2}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_{\mathrm{aH}_{2}} \mathbf{P}_{\mathrm{H}_{2}} (\mathbf{a}_{\mathrm{mH}_{2}} - \mathbf{a}_{\mathrm{H}_{2}}) - \mathbf{k}_{\mathrm{dH}_{2}} \mathbf{a}_{\mathrm{H}_{2}}$$
(8)

Анализ показал, что при проведении эксперимента статическим методом при постоянном давлении водорода взаимосвязь скоростей описывает выражение (9):

$$\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{r}_{\mathrm{R}} - \mathbf{r}_{\mathrm{H}_2} \tag{9}$$

В области нестационарности параллельно с каталитическими взаимодействиями в реакционной системе протекает интенсивная адсорбция гидрируемого соединения на поверхности и снижаются величины адсорбции водорода относительно равновесных значений, поэтому  $\frac{da_R}{dt} >> 0$ . Тогда наблюдаемые скорости, рассчитанные по концентрациям гидрируемого соединения, превышают скорости поглощения водорода. Это подтверждают результаты расчетов на основании данных рис. 4. Из оценок величин адсорбции следует, что величины адсорбции как фенилгидроксиламина, так и азобензола изменяются в пределах от 0.6 до 4.2 ммоль/г Ni и зависят от состава растворителя. Близкие значения Г<sub>в</sub> могут подтверждать корректность расчетов величин адсорбции гидрируемых соединений.

В области квазистационарности достигаются стационарные заполнения поверхности гидрируемым соединением и адсорбированным водородом, и скорости **г**<sub>R</sub> и **г**<sub>H</sub>, имеют близкие значения. Об этом свидетельствуют данные табл. 1.

Таблица 1.

Наблюдаемые скорости и константы скорости реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2пропанол-вода в области нулевого порядка по гидрируемым соединениям.

Гидрируе-		<b>r</b> <sup>•</sup> <sub>н</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/с·г <b>Ni</b> , рассчитанные по:		k <sup>0</sup> <sub>H</sub> ,	
мое соеди-	<b>x</b> <sub>2</sub>			рассчитанные по:	
нение		концентрации <b>R</b>	водороду	концентрации <b>R</b>	водороду
Фенилгид- роксиламин	0.073	$8.10\pm0.21$	$7.80\pm0.22$	$440 \pm 12$	$430\pm12$
	0.191	$6.00\pm0.22$	$5.80\pm0.20$	$243 \pm 9$	$238\pm9$
	0.680	$6.80\pm0.20$	$6.50\pm0.22$	$98 \pm 3$	$96 \pm 3$
Азобензол	0.073	$4.30\pm0.10$	$4.10\pm0.19$	$470 \pm 11$	$460 \pm 20$
	0.191	$3.00 \pm 0.15$	$2.90\pm0.14$	$240 \pm 12$	$235\pm12$
	0.680	$1.60\pm0.07$	$1.60\pm0.08$	$17 \pm 2$	$17 \pm 2$

Данные табл. 1 подтверждают справедливость соотношения (9) для рассматриваемой области и согласуются с известными теоретическими положениями.

В области низких концентраций реакция протекает нестационарно, а в каталитических превращениях принимает участие главным образом гидрируемое соединение, хемсорбированное на активных центрах поверхности в области квазистационарности. Поэтому при низких концентрациях  $\frac{da_{R}}{dt} < 0$ , и, согласно уравнению (9), справедливо неравенство  $\mathbf{r}_{H_2} > \mathbf{r}_{R}$ . Этот вывод подтверждают данные табл. 2.

Таблица 2.

Наблюдаемые скорости и константы скорости реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2– пропанол–вода в области первого порядка по гидрируемым соединениям

Гидрируе- мое соеди- нение	x <sub>2</sub>	Наблюдаемые скорости реак-		Наблюдаемые константы ско-	
		ций, $\mathbf{r}_{\mu}^{0} \cdot 10^{5}$ , моль/с·г <b>Ni</b> , pac-		рости $\mathbf{k}_{\mu}^{0} \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ , рассчитан-	
		считанные по:		ные по:	
		концентрации <b>R</b>	водороду	концентрации <b>R</b>	водороду
Фенилгидр- оксиламин	0.073	$0.30 \pm 0.02$	$7.8 \pm 0.3$	$11.70 \pm 0.04$	$7.20 \pm 0.03$
	0.191	$0.24 \pm 0.01$	$5.8 \pm 0.2$	$4.60 \pm 0.03$	$3.70 \pm 0.02$
	0.680	$1.60 \pm 0.02$	$6.5 \pm 0.2$	$29.3 \pm 0.1$	$16.30 \pm 0.05$
Азобензол	0.073	$0.84 \pm 0.05$	$4.1 \pm 0.2$	$3.70 \pm 0.02$	$3.70 \pm 0.02$
	0.191	$0.40 \pm 0.02$	$2.8 \pm 0.2$	$2.70 \pm 0.02$	$2.10 \pm 0.01$
	0.680	$0.70 \pm 0.03$	$1.5 \pm 0.1$	$1.30 \pm 0.01$	$1.20 \pm 0.01$

Более высокие значения констант, определенных из зависимостей концентраций гидрируемого соединения от времени, видимо, обусловлены особенностями характера кинетических кривых в данной области концентраций. Вероятно, различный характер зависимостей наблюдаемых скоростей от времени и концентрации непосредственно связан с особенностями кинетики реакции, наиболее наглядно проявляющимися в области низких концентраций гидрируемых соединений.

Выразив величины адсорбции гидрируемого соединения  $a_R$  из уравнения (3), а величину  $a_{RH_2}$  из уравнения равновесной изотермы, можно получить выражение:

$$\mathbf{a}_{R} = \frac{\mathbf{a}_{mR}\mathbf{b}_{R}\mathbf{c}_{R}}{1 + \mathbf{b}_{R}\mathbf{c}_{R} + \mathbf{b}_{RH_{2}}\mathbf{c}_{RH_{2}}} - \frac{\mathbf{r}_{R}}{\mathbf{k}_{dR}(1 + \mathbf{b}_{R}\mathbf{c}_{R})}$$
(10)

Преобразованием кинетических уравнений (3)÷(6) с учетом (10), можно получить уравнение (11), описывающее взаимосвязь скоростей реакции  $\mathbf{r}_{\mathbf{R}}$  и  $\mathbf{r}_{\mathbf{H}}$ :

$$\frac{\mathbf{r}_{R}}{\mathbf{r}_{H_{2}}} = \frac{\mathbf{a}_{mR}\mathbf{b}_{R}\mathbf{k}_{dR}}{\mathbf{1} + \mathbf{b}_{RH_{2}}\mathbf{c}_{RH_{2}}}\frac{\mathbf{c}_{R}}{\mathbf{r}_{H_{2}}} + \frac{\mathbf{k}_{dR}}{\mathbf{k}_{xa}\mathbf{a}_{H_{2}}}$$
(11)

Согласно (11), различия в скоростях, найденных из зависимостей концентраций гидрируемого соединения и количеств поглощенного водорода от времени, вызваны как адсорбционными параметрами продукта реакции, так и отношением констант химического акта  $\mathbf{k}_{xa}$  и десорбции гидрируемого соединения  $\mathbf{k}_{dR}$ .



На рис. 5 приведены кинетические кривые реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворателях 2–пропанол-вода в координатах уравнения (11). Из данных рис. 5 следует, что экспериментальные кинетические кривые линеаризуются в координатах уравнения (11). Поэтому модель Лэнгмюра–Хиншельвуда

с независимой адсорбцией водорода и конкурентной адсорбцией органических веществ наиболее непротиворечиво описывает данные эксперимента.

Согласно уравнению (11), скорости реакций связаны с концентрациями гидрируемых соединений через эффективные константы скорости  $\mathbf{k}_{1}^{3\phi\phi}$  и  $\mathbf{k}_{2}^{3\phi\phi}$ , которые включают в себя параметры стадий адсорбции и элементарного химического акта. Сочетание  $\mathbf{k}_{1}^{3\phi\phi}$  и  $\mathbf{k}_{2}^{3\phi\phi}$  позволяет получить эффективную константу химического акта. Расчеты показали, что эффективные константы зависят от состава растворителя, а максимум констант  $\mathbf{k}_{xa}^{3\phi\phi}$  отвечает области составов растворителя с максимально упорядоченной структурой.



На рис. 6 приведены зависимости соотношений выходов анилина, найденных из количеств поглощенного водорода  $a_{RH_2}^p$  и результатов анализа состава реакционных сред  $a_{RH_2}^{a_{H}}$ . Максимальные значения количеств анилина, необходимые для расчета  $a_{RH_2}^p$  и  $a_{RH_2}^{a_{H}}$ , были определены из параметров сте-

Рис 6. Соотношения выходов анилина в реакциях гидрогенизации фенилгидроксиламина –а и азобензола определены из параметров сте-–b. М.д. 2–пропанола: 1 – 0.073; 2 – 0.191; 3 – 0.68. хиометрии реакции.

Из полученных данных следует, что наибольшие отклонения экспериментальных концентраций анилина от их расчетных значений наблюдаются в области степеней превращения  $0.1\div0.2$  в случае фенилгидроксиламина и  $0.3\div0.4$  в случае азобензола. Значения  $a_{RH_2}^p$  совпадают с концентрациями границ перехода реакции из квазистационарного режима к низким концентрациям. Максимальные отклонения а<sup>ан</sup><sub>RH<sub>2</sub></sub> от а<sup>р</sup><sub>RH<sub>2</sub></sub> равны 3.4 и 2.0 ммоль/г **Ni** для фенилгидроксиламина и азобензола и зависят от состава растворителя. Вероятно, такие расхождения связаны с удалением адсорбированного водорода в ходе каталитических взаимодействий, с образованием стационарных степеней заполнения поверхности катализатора.

Зависимости рис. 2 свидетельствуют о том, что в области низких концентраций гидрируемых соединений измеренные концентрации анилина в определенные моменты времени проходят через максимум. Области максимумов концентраций анилина отвечают степеням превращения гидрируемых соединений 0.8÷0.9.

Если адсорбция водорода и органических соединений протекает независимо, то в области низких скоростей каталитических превращений адсорбция органических соединений протекает в условиях, близких к равновесным. Адсорбционные равновесия могут быть представлены в виде уравнений:

$$\mathbf{R}_{sol} + \mathbf{S}_{ads} \mathbf{Z} \neg \overset{\mathsf{K}_{ads}}{\rightarrow} \mathbb{R} \mathbf{R}_{ads} \mathbf{Z} \qquad (V) \qquad \mathbf{RH}_{2sol} + \mathbf{S}_{ads} \mathbf{Z} \neg \overset{\mathsf{K}_{ads}}{\rightarrow} \mathbb{R} \mathbf{R} \mathbf{R}_{2ads} \mathbf{Z} \qquad (VI)$$

Константы К<sub>R</sub><sup>ads</sup> и К<sub>RH</sub><sup>ads</sup>, могут быть рассчитаны из уравнений (12):

$$\mathbf{K}_{\mathbf{R}}^{\mathrm{ads}} = \mathbf{a}_{\mathbf{R}} \times \mathbf{c}_{\mathbf{S}} / (\mathbf{c}_{\mathbf{R}} \times \mathbf{a}_{\mathbf{S}}) \qquad \qquad \mathbf{K}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}}^{\mathrm{ads}} = \mathbf{a}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}} \times \mathbf{c}_{\mathbf{S}} / (\mathbf{c}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}} \times \mathbf{a}_{\mathbf{S}}) \qquad (12)$$

Сочетанием уравнений материального баланса и выражений (12) можно получить уравнение, описывающее зависимость скорости изменения концентрации продукта реакции от времени в области высоких степеней превращения гидрируемого соединения:

$$\frac{d\mathbf{c}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}}}{d\mathbf{t}} = \frac{\mathbf{c}_{S}}{\mathbf{a}_{\mathbf{R}}\mathbf{K}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}}^{\mathrm{ads}}} \left\langle \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{R}}^{\mathrm{ads}} \left( \mathbf{a}_{\mathbf{m}\mathbf{R}} - \mathbf{a}_{\mathbf{R}} \right) \times \frac{d\mathbf{c}_{\mathbf{R}}}{d\mathbf{t}} - \overset{\mathbf{e}}{\mathbf{e}} \mathbf{1} + \mathbf{K}_{\mathbf{R}}^{\mathrm{ads}} \times \frac{\mathbf{c}_{\mathbf{R}}}{\mathbf{c}_{S}} + \mathbf{K}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}}^{\mathrm{ads}} \times \frac{\mathbf{c}_{\mathbf{R}\mathbf{H}_{2}}}{\mathbf{c}_{S}} \frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\dot{\mathbf{e}}} \frac{d\mathbf{a}_{\mathbf{R}}}{d\mathbf{t}} \overset{\mathbf{u}}{\mathbf{t}}$$
(13)

В области максимумов уравнение (13) может быть преобразовано к виду (14):

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{a}_{\mathrm{R}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathbf{m}_{\mathrm{k}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{s}}} \times \frac{\frac{\mathbf{K}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{aus}}}{\mathbf{c}_{\mathrm{S}}} \left(\mathbf{a}_{\mathrm{mR}} - \mathbf{a}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{max}}\right)}{1 + \mathbf{K}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{ads}} \times \frac{\mathbf{c}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{max}}}{\mathbf{c}_{\mathrm{S}}} + \mathbf{K}_{\mathrm{RH}_{2}}^{\mathrm{ads}} \times \frac{\mathbf{c}_{\mathrm{RH}_{2}}^{\mathrm{max}}}{\mathbf{c}_{\mathrm{S}}} \times \mathbf{r}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{max\,RH}_{2}}$$
(14)

Из уравнения (14) следует, что соотношения скоростей реакций жидкофазной гидрогенизации в области максимальных концентраций продукта реакции определяют только параметры адсорбционной способности компонентов реакционной системы. Поэтому максимум на кинетических кривых образования продукта реакции связан исключительно с конкурентной адсорбцией гидрируемых соединений и анилина.

Если концентрации продукта реакции в растворе достаточно высоки, то уравнение (14) переходит в (15):

$$\frac{\mathbf{r}_{\mathrm{H}_{2}}^{\max \mathrm{RH}_{2}}}{\mathbf{r}_{\mathrm{R}}^{\max \mathrm{RH}_{2}}} = 1 + \frac{\mathbf{m}_{\mathrm{k}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{s}}} \times \frac{\mathbf{a}_{\mathrm{m}\mathrm{R}}}{\mathbf{c}_{\mathrm{RH}_{2}}^{\max}} \times \frac{\mathbf{K}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{ads}}}{\mathbf{K}_{\mathrm{RH}_{2}}^{\mathrm{ads}}}$$
(15)

Выражение (15) позволяет оценить соотношение адсорбционных способностей гидрируемых веществ и анилина. Результаты оценок приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, адсорбционные коэффициенты гидрируемых соединений в 210÷1200 раз превышают соответствующие значения для анилина. Поэтому при определенных концентрациях – выше (0.1÷1.5)·10<sup>-4</sup> М для фенилгидроксиламина и (2.0÷6.0)·10<sup>-4</sup> М для азобензола – адсорбция компонентов реакционной системы протекает по вытеснительному механизму – наличие гидрируемых со-

#### Таблица 3.

x <sub>2</sub> -	Параметры изотермы Лэнг-		Константы адсорбционных равновесий:			
	мюра для адсорбции анилина:		фенилгидроксиламина		азобензола	
	$\mathbf{a}_{\mathbf{mR}} \cdot 10^5$ ,	$\mathbf{b}_{\mathbf{RH}_2} \cdot 10^3$	$\frac{K_R^{ads}}{K_{RH_2}^{ads}}$	<b>b</b> <sub>R</sub> •10 <sup>6</sup>	$\frac{\mathbf{K}_{R}^{ads}}{\mathbf{K}_{RH_{2}}^{ads}} \qquad \mathbf{b}_{R} \cdot 10^{6}$	ь •10 <sup>6</sup>
	моль/г <b>Ni</b>					$\mathbf{D}_{\mathbf{R}}$ 10
0.073	$7.4 \pm 0.3$	$3.6 \pm 0.2$	520	$1.9 \pm 0.5$	420	$1.5 \pm 0.5$
0.191		$3.3 \pm 0.2$	1150	$3.8 \pm 1.5$	285	$1.0 \pm 0.3$
0.680		$4.1 \pm 0.3$	1160	$4.8 \pm 1.8$	210	$0.9 \pm 0.3$

Параметры адсорбционной способности фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2–пропанол–вода

единений в растворе препятствует адсорбционным взаимодействиям анилина. Адсорбция анилина становится возможной при существенном снижении концентраций гидрируемых соединений за счет протекания каталитической реакции. Данные процессы являются основной причиной экстремального характера кинетических кривых образования анилина в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Результаты расчетов констант скоростей реакций на поверхности катализатора показали, что во всех рассматриваемых растворителях их величины ниже соответствующих значений констант скорости реакции гидрогенизации нитробензола. В случае, если фенилгидроксиламин и азобензол образуются в ходе превращений нитрогруппы, константы скорости стадий с их участием не могут быть ниже констант превращений нитробензола. Данные факты позволяют сделать вывод о том, что стадийный механизм гидрогенизации нитробензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2–пропанол–вода не отвечает схеме химических превращений В.П. Шмониной, предусматривающей последовательное образование фенилгидроксиламина или азобензола в ходе гидрогенизации нитрогруппы. Поэтому каталитические превращения нитрогруппы возможно протекают по механизмам, предусматривающим образование полугидрированных форм или поверхностных ассоциативных комплексов, возникающих в ходе промежуточных взаимодействий с молекулярными формами адсорбированного водорода.

Согласно полученным данным, характер изменения констант скоростей и для фенилгидроксиламина, и для азобензола с ростом содержания 2–пропанола в растворе однотипен аналогичной зависимости для нитробензола. Вероятно, влияние состава бинарного растворителя 2–пропанол–вода на кинетические параметры гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле обусловлено главным образом изменением адсорбционной способности гидрируемых соединений, вызванном сольватацией поверхности и растворенных веществ.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2–пропанол–вода. С использованием зависимостей количеств поглощенного водорода и концентраций гидрируемых соединений от времени определены кинетические параметры изученных реакций. Подтвержден факт влияния внутреннего массопереноса на наблюдаемые скорости превращений как фенилгидроксиламина, так и азобензола.

- Проведено исследование процесса адсорбции анилина на скелетном никеле из бинарных растворителей 2–пропанол–вода. Показано, что процесс адсорбции анилина протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства скелетного никеля адсорбционными растворами, а изотермы адсорбции описывает уравнение Дубинина–Радушкевича–Астахова для микропористых адсорбентов.
- 3. Доказано, что наблюдаемые скорости реакций гидрогенизации, рассчитанные из зависимостей количеств поглощенного водорода и концентраций гидрируемых соединений от времени, имеют различные значения. Характер различий обусловлен природой и концентрацией реагирующих веществ, а также составом растворителя.
- 4. Предложена кинетическая модель реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола, основанная на механизме Лэнгмюра– Хиншельвуда и представлениях о независимой адсорбции водорода и гидрируемых соединений и конкурентной адсорбции органических компонентов реакционных систем.
- 5. Впервые получены кинетические уравнения, описывающие взаимосвязь скоростей реакций, найденных из зависимостей количеств поглощенного водорода и концентраций гидрируемых соединений от времени. Обоснована возможность использования полученных уравнений при обработке результатов эксперимента. Показано, что характер различий в скоростях реакций гидрогенизации, определенных различными способами, связан главным образом с характеристиками адсорбционной способности гидрируемых соединений и продуктов реакции.
- 6. Экспериментально доказано, что кинетические кривые образования анилина в условиях реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола имеют экстремальный характер. Предложен метод описания и определены параметры стадий адсорбции компонентов реакционных систем. Установлено, что положение максимума на кинетических кривых связано с изменением величин адсорбции анилина в результате конкурентной адсорбции гидрируемого соединения и продукта реакции.
- 7. Показано, что основная причина влияния состава бинарного растворителя 2– пропанол–вода на скорости и константы скорости реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола состоит в изменении величин адсорбции гидрируемых соединений на поверхности катализатора в результате сольватации растворенных веществ в объеме раствора.
- 8. Установлено, что соотношения констант скоростей реакций жидкофазной гидрогенизации фенилгидроксиламина, азо- и нитробензола не соответствуют классической стадийной кинетической схеме. Наиболее вероятным механизмом гидрогенизации нитробензола на скелетном никеле в водных растворах 2-

пропанола следует считать ассоциативные превращения нитрогруппы, которые протекают через образование промежуточных полугидрированных форм реагирующего вещества.

# Список публикаций:

- 1. Шаронов, Н.Ю. Состояние поверхностных слоев скелетного никеля в процессах адсорбции стирола, ацетона и анилина в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. / Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин, М.А. Буданов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52 – № 4. – С. 11-14.
- Буданов, М.А. Особенности каталитической гидрогенизации фенилгидроксиламина в водных растворах 2-пропанола на скелетном никелевом катализаторе. / М.А. Буданов, О.В. Лефедова, М.В. Улитин, Нгуен Тхи Тху Ха // Журнал физической химии. – 2010. – Т.84 – № 11 – С. 2085-2088.
- 3. Лефедова, О. В. Особенности каталитической гидрогенизации азобензолов в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты или основания. / О. В. Лефедова, Нгуен Тхи Тху Ха, А. А. Комаров, М. А. Буданов. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86 № 1 С. 37-41.
- Буданов, М.А. Влияние состава бинарного растворителя 2–пропанол–вода на величины адсорбции анилина скелетным никелевым катализатором. / М.А. Буданов, Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин // Мат. XII Всеросс. симпозиума "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбц. селективности". – Москва. – 2008. – С. 145.
- Буданов, М.А. Адсорбция фенилгидроксиламина на скелетном никеле в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации. / М.А. Буданов, М.В. Улитин, Н.Ю. Шаронов // Мат. XII Всеросс. симпозиума "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбц. селективности". – Москва. – 2008. – С. 146.
- Шаронов, Н.Ю. Изотермы адсорбции и двумерные диаграммы состояния поверхностных слоев скелетного никеля в процессах адсорбции анилина. / Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин, М.А. Буданов // Сб.: Труды XII Всеросс. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". – Иваново. – Плес. – 2008. – С. 67-70.